

2^e Série n° 83

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

PIERRE BRUANT

Pharmacien

RECHERCHES SUR L'ACTION

DES

Acides hypochloreux et hypobromeux

SUR LE

DIMÉTHYLHEXÉNOL

*Soutenue le 2 Mars 1935
devant la Commission d'Examen*

MM. PASTUREAU	Président.
PREVOST	} Juges.
VERNIER.	



NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE RIGOT & C^{ie}

1935

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

PIERRE BRUANT

Pharmacien

RECHERCHES SUR L'ACTION

DES

Acides hypochloreux et hypobromeux

SUR LE

DIMÉTHYLHEXÉNOL

*Soutenue le 2 Mars 1935
devant la Commission d'Examen*

MM. PASTUREAU	Président.
PREVOST	} Juges.
VERNIER.	



NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE RIGOT & C^{ie}

1935

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen honoraire :

M. BRUNTZ, O *, , I O, O , *, *, Recteur de l'Université de Nancy.

Professeurs honoraires :

MM. FAVREL, *, I O.

GRÉLOT, *, I O, .

BRUNTZ, O *, , I O, O , *, *.

Doyen :

M. SEYOT, *, , I O, , *.

Assesseur :

M. GILLOT, I O, .

MM.

Professeurs :

DOURIS, I O,  , *	Toxicologie.
PASTUREAU, O *, I O, *	Pharmacie chimique.
SEYOT, *,  , I O,  , *	Histoire naturelle.
LASSEUR, *, I O, 	Microbiologie.
GILLOT, I O, 	Matière médicale.
PRÉVOST, 	Chimie organique.
N...	Pharmacie galénique.

Agrégé libre :

M. GIRARDET, *, I O Chimie et Toxicologie.

Chargé de cours magistral :

M. MEUNIER. Pharmacie galénique.

MM.

Chargés de cours :

VERNIER, I O	Zoologie.
CORDEBARD,  , I O	Analyse chimique.
DONZELOT.	Physique.

MM.

Chefs de travaux :

VERNIER, I O	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD,  , I O	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
RICHARD (chargé de travaux)	Pharmacie.
COLLET (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie.
N... ..	Pharmacie.

Secrétariat :

M. E. TRIBOLET, I O... .. Secrétaire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A MES PARENTS

Témoignage d'affectueuse reconnaissance.

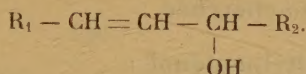
A MONSIEUR LE PROFESSEUR PASTUREAU

Témoignage de respectueuse gratitude.

INTRODUCTION

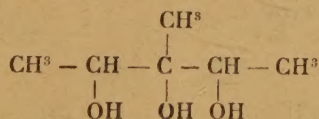
Le nombre des dérivés de substitution de la glycérine n'est pas très élevé. Cependant, la synthèse de ces triols, corps de structure simple, a tenté de nombreux auteurs, et les résultats paraissent devoir être intéressants, étant donné le grand nombre de réactions connues servant à créer une fonction alcool.

Une des méthodes les plus employées consiste à partir d'un alcool α éthylnique :



Le problème se ramène alors à transformer une liaison éthylnique en glycol.

La méthode de Wagner (1), basée sur l'emploi d'une solution diluée et refroidie de permanganate de potassium en milieu neutre, a permis à Abelmann (2) d'obtenir la triméthylglycérine :



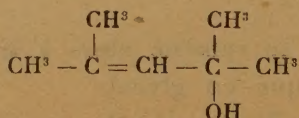
en partant du méthylpenténol.

Mais cette réaction est loin d'être générale, et, seule, la triméthylglycérine a pu être obtenue par ce moyen.

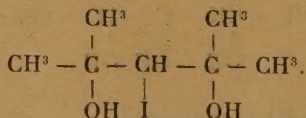
D'autres méthodes ont pour but de fixer un oxygène pontal sur une double liaison. Telles sont la méthode de Prilesjaieff (3), modifiée par M^{lle} Lévy et Lagrave (4), basée sur l'emploi de l'acide perbenzoïque, et la méthode de Weitz et Scheffer (5), basée sur l'emploi de l'eau oxygénée. Malheureusement, ces réactions sont brutales et oxydent la fonction alcool; elles ne permettent donc pas d'obtenir les oxydes d'éthylène correspondant aux glycérines.

Un autre procédé consiste à fixer sur la double liaison de l'alcool α éthylénique les acides hypohalogénés (acides hypochloreux, hypoiodés et hypobromeux). Les halohydrines formées conduisent, dans certains cas, à la glycérine cherchée.

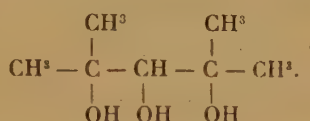
Ainsi le diméthylpenténol :



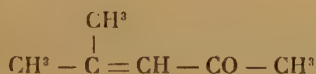
fixe l'acide hypoiodéux préparé suivant la méthode de Bourgault (6), pour donner l'iodhydrine de la tétraméthylglycérine :



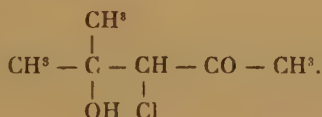
Ce corps donne, par l'intermédiaire du glycide, la tétraméthylglycérine elle-même (7) :



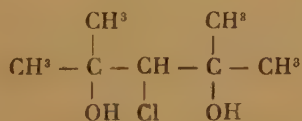
Une autre halohydrine de la tétraméthylglycérine a pu être préparée à partir de l'oxyde de mésityle,



qui fixe l'acide hypochloreux, pour donner la chlorhydrine correspondante :

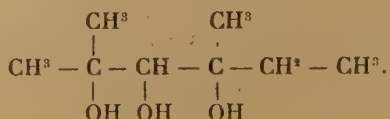


Ce corps donne, par action du bromure d'éthylmagnésium, puis décomposition par la glace, la chlorhydrine de la tétraméthylglycérine :



qui, saponifiée, donne la tétraméthylglycérine.

Ces méthodes ont été employées au Laboratoire de Pharmacie chimique, en vue d'obtenir l'homologue supérieur : l'éthyltriméthylglycérine :



La chlorhydrine de cette glycérine a bien pu être obtenue par action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle; mais, bien que le diméthylhexénol soit facile à préparer, il a été impossible de passer à l'iodhydrine, comme pour l'homologue inférieur.

De même, l'action de l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol n'a pas donné la chlorhydrine attendue.

La supériorité de la méthode qui consiste à partir de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle a été d'ailleurs constatée par Bader (87) et Ravier (9) dans des travaux précédents.

J'ai repris ces réactions et j'ai commencé par étudier l'action de l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol, en faisant varier la concentration en chlore actif et la température de la réaction. J'ai obtenu tout d'abord deux produits de déshydratation de la chlorhydrine, puis enfin la chlorhydrine elle-même.

Ensuite, j'ai fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur les deux isomères de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle. J'ai ainsi retrouvé la chlorhydrine

de l'éthyltriméthylglycérine et ses deux produits de déshydratation, mais ces derniers en proportion beaucoup moindre.

L'action de l'acide hypochloreux sur l'un des produits de déshydratation de la chlorhydrine a donné la dichlorhydrine d'une érythrite tétrasubstituée: malheureusement, l'hydrolyse des deux chlores n'a pu être effectuée, et je n'ai pu passer à l'érythrite elle-même.

J'ai terminé par l'étude de l'action de l'acide hypobromeux sur le diméthylhexénol.

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, je tiens à exprimer ici à M. le professeur PASTUREAU ma reconnaissance la plus vive, tant pour les conseils qu'il m'a prodigués, que pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Mes remerciements vont également à MM. les professeurs PRÉVOST et VERNIER, qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Je suivrai le plan suivant pour exposer les résultats que j'ai obtenus :

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières.

CHAPITRE I. — Préparation du diméthylhexénol et du carbure de déshydratation.

CHAPITRE II. — Préparation des solutions d'acide hypochloreux.

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur l'action de l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol.

CHAPITRE I. — Action de l'acide hypochloreux dilué sur le diméthylhexénol.

CHAPITRE II. — Action de l'acide hypochloreux concentré sur le diméthylhexénol.

CHAPITRE III. — Action de l'acide hypochloreux à froid sur le diméthylhexénol.

TROISIÈME PARTIE

Recherches sur l'action de bromure d'éthylmagnésium sur les chlorhydrines de l'oxyde de mésityle.

CHAPITRE I. — Préparation des chlorhydrines de l'oxyde de mésityle.

CHAPITRE II. — Action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine normale.

CHAPITRE III. — Action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine anormale.

QUATRIÈME PARTIE

Recherches sur une dichlorhydrine d'érythrite tétrasubstituée.

CHAPITRE I. — Préparation de la dichlorhydrine.

CHAPITRE II. — Essais de saponification de la dichlorhydrine.

CINQUIÈME PARTIE

Recherches sur l'action de l'acide hypochloreux
sur le diméthylhexénol.

CHAPITRE I. — Préparation de la bromhydrine de l'éthyltriméthylglycérine.

CHAPITRE II. — Recherches sur la dibromhydrine.

CHAPITRE III. — Essais de saponification de la dibromhydrine.

CONCLUSIONS.

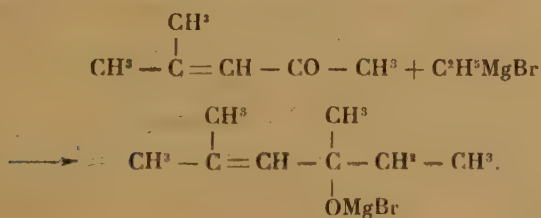
PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION
DES MATIÈRES PREMIÈRES

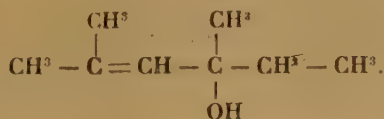
CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU DIMÉTHYLHEXÉNOL ET DU CARBURE DE DÉSHYDRATATION

Le diméthylhexénol a été préparé par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxyde de mésityle :



La décomposition, par la glace, de cette combinaison magnésienne, donne l'alcool (17) :



1° Préparation du bromure d'éthylmagnésium.

L'appareil se compose d'un ballon à trois tubulures. Sa capacité doit être d'environ 1.500 cc pour une molécule de magnésien. On adapte à l'une des tubulures latérales un réfrigérant ascendant et, à l'autre, une ampoule à robinet.

On introduit 24 grammes de magnésium, que l'on recouvre d'éther anhydre et on ferme la tubulure centrale. La quantité correspondante de bromure d'éthyle, soit 109 grammes, est diluée de son volume d'éther anhydre et introduite goutte à goutte dans le ballon au moyen de l'ampoule à robinet. L'amorçage de la réaction se fait au moyen d'une douce chaleur. Quand l'éther bout, on introduit environ 500 cc d'éther anhydre.

La réaction doit être menée modérément, en réglant le robinet de l'ampoule à brome. On agite de temps à autre. Le magnésium se dissout. Vers la fin, pour parfaire la réaction, il est bon de chauffer légèrement le ballon au bain-marie, ou de l'abandonner pendant une dizaine d'heures à la température du laboratoire, en ayant soin de boucher l'extrémité du réfrigérant, afin d'éviter l'action de l'humidité.

Il reste finalement un liquide gris-ardoise, qui contient en solution le bromure d'éthylmagnésium.

Une seule précaution est à prendre, mais elle est nécessaire : l'appareil doit être rigoureusement sec ; dans ce cas, un titrage par la méthode de Job et Reich (10) indique que le rendement en magnésien est proche de 80 p. 100.

Comme on a toujours intérêt à avoir un excès de magnésien, on a tablé sur un rendement de 75 p. 100.

**2° Action du bromure d'éthylmagnésium
sur l'oxyde de mésityle.**

L'oxyde de mésityle que j'ai employé provenait d'un produit brut du commerce, que j'ai rectifié. Le produit pur passe à 128° sous la pression normale.

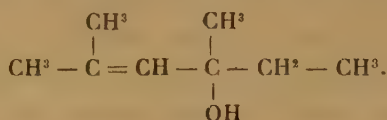
Le ballon contenant le magnésien est introduit dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, et on adapte, par la tubulure centrale, un agitateur mécanique. On dissout 73 grammes d'oxyde de mésityle dans son volume d'éther anhydre; on l'introduit dans l'ampoule à robinet et on le laisse tomber goutte à goutte dans le magnésien refroidi. L'opération dure environ 4 heures, temps nécessaire pour que la température ne monte jamais au-dessus de 5°.

Le composé magnésien est soluble dans l'éther. Quand l'addition d'oxyde de mésityle est terminée, on verse le composé sur de la glace en agitant énergiquement. Il se forme un précipité de magnésie que l'on dissout dans l'acide acétique. Une autre méthode, due à Klages (11), consiste à ajouter à la glace la quantité de chlorure d'ammonium nécessaire pour dissoudre la magnésie au fur et à mesure de sa formation.

La couche éthérée est décantée et la couche aqueuse est épuisée deux fois à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, neutralisées avec une solution de carbonate de sodium, puis lavées à l'eau. Après une agi-

tation d'une demi-heure avec du sulfate de soude anhydre pour les sécher, on essore et on récupère l'éther.

Quand l'éther est évaporé, on distille sous pression réduite. Presque tout le produit passe entre 46° et 47° sous 10 mm. C'est un liquide mobile, incolore, à odeur fortement camphrée. Cette fraction principale est constituée par du diméthyl-24, hexène-2, ol-4.



P. M. = 128.

Constantes physiques.

Densité à 20°	0,8546
Indice de réfraction à 20°	1,448

Réfraction moléculaire

$$\text{R. M.} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\text{M}}{d}$$

R. M. trouvée	40,091
R. M. calculée.	40,052

J'ai obtenu 72 grammes de diméthylhexénol; donc le rendement est de 75 p. 100. Plusieurs préparations successives m'ont donné sensiblement les mêmes résultats au point de vue rendement. Celui-ci n'a même pas baissé quand j'ai préparé le double de cette dose avec le même appareil. Si on admet la théorie de Tiffeneau (12), le diméthylhexénol ne possédant que des

radicaux à capacités affinitaires faibles, il était peu probable que le rendement soit altéré par une déshydratation partielle. D'autre part, son point d'ébullition étant peu élevé, la déshydratation n'a pas tendance à se produire pendant la distillation; c'est ce que l'expérience confirme.

La présence de l'oxydrile a été vérifiée en ajoutant quelques gouttes de cet alcool à un magnésien d'éthyle; il se forme instantanément un abondant dégagement d'éthane.

La liaison éthylénique a été mise en évidence par la réduction du permanganate acétonique, et par les réactions de fixation d'acides hypohalogénés qui sont exposées plus loin.

La constitution de cet alcool ne fait donc plus aucun doute.

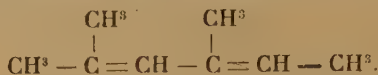
3° Carbure de déshydratation du diméthylhexénol.

J'ai déshydraté le diméthylhexénol en vue d'obtenir le carbure érythrénique correspondant, au moyen de l'acide oxalique anhydre.

Dans un petit ballon on introduit 30 grammes de diméthylhexénol et 1 gr. 50 d'acide oxalique anhydre. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant, et on porte à l'ébullition au bain d'huile pendant deux heures.

Après refroidissement, on neutralise l'acide oxalique avec une solution de carbonate de soude; on décante la couche aqueuse et on sèche sur sulfate de soude anhydre. Après avoir essoré, on distille sur

sodium. Presque tout le produit passe à 21° sous 14 mm de pression. C'est un liquide incolore, très mobile, à odeur légèrement camphrée et ne réagissant plus sur le sodium. C'est le diméthyl-24, hexadiène-24.



P. M. = 110.

Constantes physiques.

Densité à 20°	0,7652
Indice de réfraction à 20°	1,446

Réfraction moléculaire.

R. M. trouvée	38,34
R. M. calculée	38,13

La volatilité du produit est telle qu'en le distillant sous pression réduite, une partie de ce carbure, non condensée, passe dans les absorbeurs de la pompe à vide. On aurait intérêt à le distiller sous la pression normale.

Pour un carbure érythrénique, il présente peu d'exaltation de la réfraction moléculaire. Il n'est pas rare, pour de tels corps, d'obtenir une exaltation de l'ordre de 2. Toutefois, cette exaltation n'est pas une constante et ne suit pas une loi définie. Pour plus de sûreté, j'ai redistillé ce carbure, mais la réfraction moléculaire n'a pas changé.

Les doubles liaisons de ce carbure fixent les acides hypohalogénés, comme nous le verrons plus loin.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES SOLUTIONS D'ACIDE HYPOCHLOREUX

1° Méthode de Bayer-Lauch-Bamberger (13).

Cette méthode consiste à employer une solution d'hypochlorite de calcium en présence d'acide borique.

On triture dans une terrine 1.200 grammes de chlorure de chaux bien broyé, avec 6 litres d'eau; on laisse en contact plusieurs heures en agitant fréquemment.

Après décantation, il reste 5 litres de solution à laquelle on ajoute 50 grammes d'acide borique par litre. On agite une heure à la machine. On titre en ajoutant de l'iodure de potassium et de l'acide acétique. L'iode libéré est dosé par l'hyposulfite. Le titre varie avec celui du chlorure de chaux; il oscille entre 1 et 3 p. 100 en acide hypochloreux.

La solution est alors prête à être employée. Il suffit d'y ajouter le composé non saturé. On constate un précipité de borate de chaux qu'il est inutile de filtrer, car il ne gêne pas les épuisements à l'éther.

2° Méthode de Deteuf (14).

Elle est basée sur le principe suivant : une solution de chlorurée en milieu acétique libre de l'acide hypochloreux au contact d'une substance susceptible d'en absorber :



La chlorurée se prépare ainsi : le chlore, préparé suivant la méthode de Graebe (15) par action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium, est lavé dans un barboteur à eau. Puis il arrive dans un flacon entouré de glace et contenant :

Eau	60 grammes
Urée	120 —
Marbre	60 —

Le marbre est destiné à neutraliser l'acide chlorhydrique.

Quand le flacon a augmenté de 65 grammes, l'opération est terminée, ce qui demande environ 4 heures. On filtre, on étend à 300 cc et on titre le chlore actif. La solution est environ à 35 p. 100 en acide hypochloreux.

Ce procédé revient plus cher que le précédent, mais est plus pratique. De plus, par dilution, on peut obtenir n'importe quelle concentration plus faible.

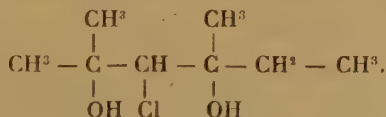
DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES
SUR L'ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX
SUR LE DIMÉTHYLHEXÉNOL

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX DILUÉ SUR LE DIMÉTYLHEXÉNOL

Si la réaction était normale, l'acide hypochloreux devrait se fixer suivant la règle de Markownikow (16), c'est-à-dire que le chlore devrait se fixer sur le carbone le plus hydrogéné. Dans ce cas, le corps obtenu serait la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine :



Cette chlorhydrine est connue. Elle a été obtenue par MM. Pastureau et Bernard (17) par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle. C'est un corps cristallisé (F : 31°).

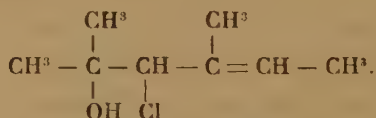
J'ai employé une solution d'acide hypochloreux, préparé suivant la méthode de Baeyer-Lauch-Bamberger. Cette solution titrait 2.3 p. 100 en acide hypochloreux. J'ai ajouté petit à petit 30 grammes de diméthylhexénol à 600 cc de cette solution, en agitant constamment. Cette dose correspondait à un léger excès de réactif.

On constate que la température s'élève et atteint 55° à 60°. Le borate de chaux précipite. Pour parfaire la réaction, on agite à la machine pendant quelques heures. Après ce temps, tout le chlore actif est disparu.

On extrait deux fois à l'éther, sans s'occuper du précipité de borate de chaux qui n'est pas gênant. Les solutions éthérées sont réunies et desséchées sur sulfate de soude anhydre. Après récupération de l'éther, il reste un liquide jaune à odeur piquante et camphrée.

Sachant que le produit attendu, la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine, était cristallisé, j'ai laissé séjourner une partie de ce résidu dans une cage de Dupré. Aucune cristallisation n'étant apparue, j'ai distillé l'autre partie sous pression réduite.

Au deuxième tour de distillation, j'ai recueilli une fraction de 10 cc d'un produit passant à 63° sous 12 mm de pression. Ce liquide, légèrement coloré en jaune, à odeur piquante, n'est pas la chlorhydrine, mais un produit de déshydratation : le diméthyl-24, chloro-3, hexène-4, ol-2.



P. M. = 162,5.

Constantes physiques.

Densité à 20°	0,9893
Indice de réfraction à 20°	1,461

Réfraction moléculaire.

R. M. trouvée	45,079
R. M. calculée	44,999

Dosage du chlore.

Prise d'essai	0,2293
Cl	0,0497
Cl % théorique	21,84 %
Cl % trouvé	21,67 %

La liaison éthylénique a été mise en évidence dans la quatrième partie. Ce corps refixe, en effet, une molécule d'acide hypochloreux.

N'ayant pas obtenu la chlorhydrine de cette façon, j'ai recommencé l'expérience; mais au lieu de distiller le résidu obtenu après l'évaporation de l'éther, je l'ai traité par l'eau chaude. Si ce résidu avait contenu de la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine, celle-ci étant très soluble dans l'eau chaude, je l'aurais ainsi séparée de son produit de déshydratation, qui est insoluble. Après refroidissement, j'ai repris cette eau par de l'éther. Après évaporation, il n'y a pas eu trace de cristallisation.

J'ai interprété ce résultat comme suit : quand on fixe l'acide hypochloreux dilué sur le diméthylhexénol, cet acide hypochloreux se fixe bien comme prévu sur les carbones 2 et 3, le chlore se fixant sur le carbone le plus hydrogéné, mais en même temps, sous l'influence de la température, il se produit une déshydratation au niveau des carbones 4 et 5.

On ne peut admettre que la déshydratation se fasse pendant l'extraction. En effet, nous verrons plus loin que la chlorhydrine passe à 115°. Elle aurait donc supporté *a fortiori* la température de 63° mise en œuvre au cours du fractionnement. C'est au moment précis où l'on ajoute le diméthylhexénol dans l'acide hypochloreux, que l'alcool doit se déshydrater au niveau des carbones 4 et 5, en même temps que se fait la fixation au niveau des carbones 2 et 3.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX CONCENTRÉ SUR LE DIMÉTHYLHEXÉNOL

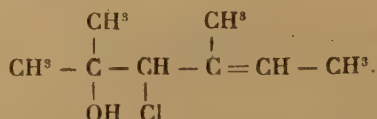
Il était intéressant d'étudier la réaction en employant une solution de chlorurée, plus concentrée en acide hypochloreux. Souvent, en effet, les résultats diffèrent en changeant la méthode de chloruration. La déshydratation se fait également, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir.

J'ai fait réagir 30 grammes de diméthylhexénol sur 60 cc d'une solution de chlorurée titrant 25 p. 100 en acide hypochloreux et additionnée de 2 cc d'acide acétique.

La température s'élève fortement. Après quelques minutes, tout le chlore actif a disparu, tandis que la température s'est élevée à plus de 80°.

La solution a été épuisée à l'éther; comme précédemment, l'éther est neutralisé avec une solution de carbonate de soude, lavé avec peu d'eau, car la chlorhydrine est soluble, puis séché sur sulfate de soude anhydre. Après récupération de l'éther, il reste un liquide jaune à odeur piquante.

Une partie de ce liquide est distillée sous pression réduite. On retrouve, passant à 63°, le même produit que précédemment :



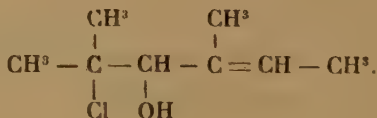
L'autre partie du résidu a été traitée par l'eau chaude.

Après refroidissement, la solution aqueuse a été extraite à l'éther. Par évaporation, j'ai remarqué la formation de petits cristaux blancs. Ils ont été essorés, puis repris par une petite quantité d'eau chaude. Finalement, on obtient environ 30 centigrammes du produit.

Ces cristaux fondent à 59° au bloc de Maquenne, donc ils ne constituent pas la chlorhydrine de l'éthyl-triméthylglycérine qui fond à 31°.

Une solution de ces cristaux réduit le permanganate acétonique et décolore l'eau de brome, indiquant la présence d'une double liaison.

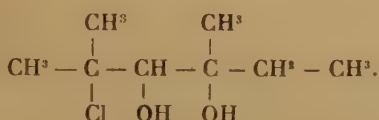
De plus, un dosage de chlore indique un pourcentage de 21,97 (pour la chlorhydrine 19,67). J'en ai conclu que ce corps était un isomère du produit de déshydratation obtenu précédemment, vraisemblablement le diméthyl-24, chloro-2, hexène-4, ol-3.



Dosage du chlore.

Prise d'essai	0,1647
Cl	0,0362
Cl % trouvé	21,97 %
Cl % théorique	21,84 %

Dans ce cas, l'acide hypochloreux ne se serait pas fixé suivant la règle de Markownikow (16) et ce produit proviendrait de la déshydratation d'un isomère de la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine :



La petite quantité de produit obtenu confirme cette hypothèse. De plus, lors de l'étude de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine anormale de l'oxyde de mésityle, j'ai séparé des cristaux fondant à 59°. La formule de ce corps est donc bien établie.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX A FROID SUR LE DIMÉTHYLHEXÉNOL

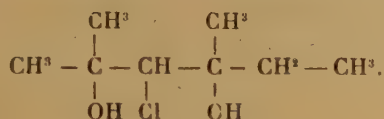
La déshydratation observée dans ces deux derniers chapitres devant être imputée à la chaleur dégagée par la réaction et à l'acidité du milieu, j'ai refroidi une solution diluée de chlorurée et j'y ai ajouté lentement le diméthylhexénol, également refroidi, en ayant soin d'agiter et d'éviter toute élévation de température sensible.

J'ai opéré sur 30 grammes d'alcool. La solution de chlorurée (200 cc) titrait 8 p. 100 en acide hypochloreux et ne contenait pas d'acide acétique. Les flacons contenant chlorurée et diméthylhexénol étaient entourés de glace.

Le diméthylhexénol a été lentement ajouté à la chlorurée en agitant sans cesse. La température ne s'est pas élevée sensiblement.

Après une heure de contact, tout le chlore est absorbé. On extrait à l'éther et, après séchage sur sulfate de soude anhydre et récupération de l'éther, on distille sous pression réduite.

A 115° sous 8 mm de pression, le liquide cristallise dans le réfrigérant. On parfait la cristallisation par refroidissement avec de la glace et on récupère les cristaux en les dissolvant dans un peu d'eau chaude. On obtient finalement, après évaporation, un produit qui constitue la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine ou diméthyl-24, chloro-3, hexane diol-24.



Point de fusion : 31°.

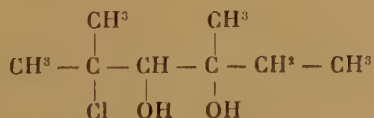
Dosage du chlore.

Prise d'essai	0,2087
Cl	0,0405
Cl % trouvé	19,4 %
Cl % théorique	19,67 %

Le rendement en chlorhydrine est de 20 p. 100.

Ayant repassé les têtes de la distillation, j'ai pu retrouver le produit de déshydratation passant à 63°.

Dans cette même réaction, il a dû se former la chlorhydrine isomère :



mais en quantité tellement petite qu'il a été impossible de l'isoler.

En résumé, dans la préparation des chlorhydrines par action de l'acide hypochloreux sur les alcools α éthyléniques, il semble que les mauvais rendements obtenus soient dus à deux causes :

1° La déshydratation, qui peut être partiellement évitée en prenant certaines précautions;

2° La fixation anormale de l'acide hypochloreux sur la liaison éthylénique, cette dernière cause semblant, toutefois, beaucoup moins importante que la précédente.

TROISIÈME PARTIE

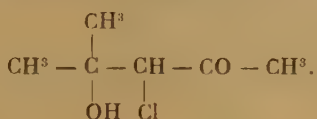
RECHERCHES SUR L'ACTION
DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM
SUR LES CHLORHYDRINES
DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

CHAPITRE PREMIER

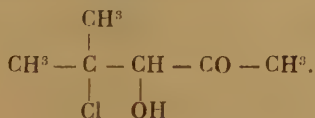
PRÉPARATION DES CHLORHYDRINES DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

L'oxyde de mésityle fixe les acides hypochloreux, hypobromeux et hypoiodeux sur sa double liaison, pour donner les halohydrines correspondantes.

La chlorhydrine a été obtenue pour la première fois par MM. Pastureau et Bernard (18) :



Ces auteurs ayant constaté que le point d'ébullition était irrégulier, Bader (8) reprit cette préparation et constata la présence d'un corps isomère, bouillant 5° plus bas et auquel il donna la formule suivante :



La solution d'acide hypochloreux employée était une solution de chlorurée diluée, titrant 3 p. 100. Cette dilution est indispensable; en effet Bader ayant essayé

une concentration plus forte, il se fit une réaction très violente, et le rendement baissa dans de fortes proportions.

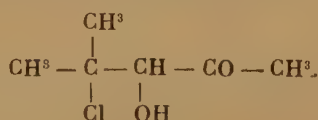
J'ai fait réagir une molécule d'oxyde de mésityle, soit 98 grammes, que j'ai ajouté à 2 litres de solution chlorurée à 3 p. 100.

La température monte jusqu'à environ 60°. Après un contact d'une nuit, on extrait à l'éther, on dessèche sur sulfate de soude anhydre et, après récupération de l'éther, on distille sous pression réduite.

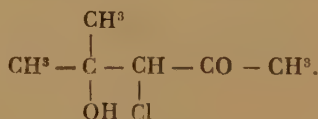
Il faut de nombreux fractionnements pour séparer ces deux corps.

On obtient finalement :

1° Une fraction de 5 cc passant entre 70° et 71° sous 12 mm. C'est un liquide huileux, à odeur piquante, rougissant lentement à la lumière; ce liquide constitue la chlorhydrine anormale :

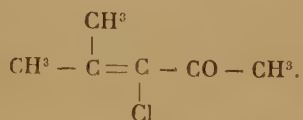


2° Une fraction de 20 cc passant entre 75° et 76° sous la même pression; ce liquide devient rapidement violet, puis noir; c'est la chlorhydrine normale :



Les faibles rendements obtenus sont dus en partie aux trois fractionnements nécessaires à la nette sépa-

ration des isomères et, d'autre part, à la formation d'un produit lacrymogène, provenant de la déshydratation de la chlorhydrine normale :



CHAPITRE II

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA CHLORHYDRINE NORMALE DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

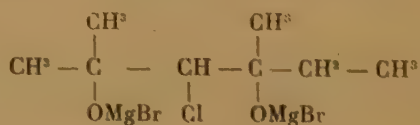
C'est cette réaction qui a permis à MM. Pastureau et Bernard d'atteindre la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine (17).

Le magnésien a été préparé suivant le mode habituel, en tenant compte qu'il faut une molécule de magnésien supplémentaire pour bloquer l'oxydrile.

J'ai employé 10 grammes de magnésium, 45 grammes de bromure d'éthyle et 200 cc d'éther anhydre.

Dans le magnésien refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel, j'ai laissé tomber 20 grammes de chlorhydrine diluée dans 50 cc d'éther anhydre. La réaction est vive et l'introduction dure environ deux heures.

La combinaison magnésienne formée :



est soluble dans l'éther. On la décompose par la glace. La couche éthérée est décantée. On épuise la couche aqueuse deux fois à l'éther. Les éthers réunis sont neutralisés avec une solution de carbonate de soude, lavés à l'eau et séchés sur sulfate de soude anhydre. L'éther est récupéré et le résidu distillé sous pression réduite.

La chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine cristallise dans le réfrigérant, à 115° sous 9 mm. Le rendement atteint 35 p. 100.

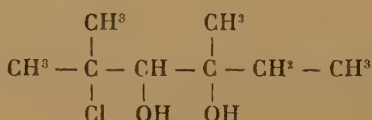
Les têtes de la distillation sont repassées, et on peut retrouver, entre 60° et 63° , la chlorhydrine déshydratée, mais en proportion beaucoup moindre.

Cette méthode fournit donc un meilleur rendement en chlorhydrine.

CHAPITRE III

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA CHLORHYDRINE ANORMALE DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

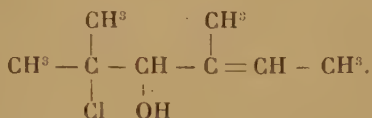
Avec la chlorhydrine anormale, j'aurais dû obtenir ce corps :



qui est un isomère de la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine. Je n'ai obtenu que le produit de déshydratation.

J'ai opéré comme précédemment. Après avoir récupéré l'éther, j'ai placé le résidu dans une cage de Dupré, où il a cristallisé au bout de quelques jours. Ces cristaux, essorés, fondent à 59° et sont en tous points comparables au produit de déshydratation déjà

obtenu par action de l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol. La formule de ce corps cristallisé est donc bien celle-ci :



Le liquide, séparé des cristaux, a été distillé, mais étant donné le peu de matière, je n'ai pas pu isoler l'isomère de la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine.

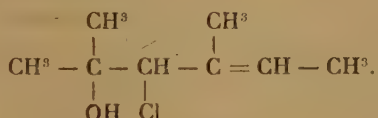
QUATRIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR UNE DICHLORHYDRINE
D'ÉRYTHRITE TÉTRASUBSTITUÉE

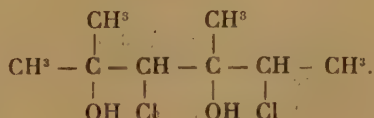
CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA DICHLORHYDRINE DE LA TÉTRAMÉTHYLÉRYTHRITE

En faisant réagir l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol, j'ai obtenu un produit de déshydratation de la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine : le diméthylchlorohexénol :



Ce corps est susceptible de retenir une molécule d'acide hypochloreux pour donner une dichlorhydrine d'érythrite :



1° Préparation à partir du diméthylchlorohexénol.

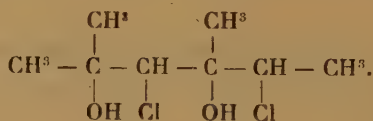
J'ai employé 20 grammes de diméthylchlorohexénol que j'ai versé lentement, par petites portions, dans une solution très diluée de chlorurée. Cette solution titrait 2,75 p. 100. J'en ai employé 250 grammes.

La réaction est peu vive; la température s'élève à environ 40°. On constate que le diméthylchlorohexénol, qui surnageait, disparaît, tandis que se rassemblent, au fond du flacon, de grosses gouttes huileuses. Après une heure d'agitation à la machine, la réaction semble terminée, tout le chlore actif ayant été absorbé.

On extrait trois fois à l'éther. Les trois éthers sont réunis et séchés sur sulfate de soude anhydre. L'éther ayant été récupéré, on obtient un liquide à odeur piquante qui noircit à la lumière. On le distille sous pression réduite.

La fraction la plus importante passe entre 88° et 100°. Cette fraction, rectifiée à nouveau, fournit un liquide huileux à odeur piquante, incolore quand il distille, mais noircissant peu à peu à la lumière.

Ce produit passe à 94° sous 9 mm; il est constitué par le diméthyl-24, dichloro-35, hexane diol-24.



P. M. = 215.

Constantes physiques.

Densité à 20°	1,163
Indice de réfraction à 20°	1,476

Réfraction moléculaire.

R. M. calculée	51,862
R. M. trouvée	52,137

Dosage du chlore.

Prise d'essai	0,2798
Cl	0,0923
Cl % théorique	33,02 %
Cl % trouvé	33,14 %

2° Préparation à partir du carbure de déshydratation du diméthylhexénol.

Le carbure de déshydratation du diméthylhexénol



fixe deux molécules d'acide hypochloreux pour donner la dichlorhydrine. On emploie une solution diluée de chlorurée, à laquelle on ajoute petit à petit le carbure. On extrait à l'éther et, après évaporation, on obtient un produit contenant 32,84 p. 100 de chlore. Ce produit constitue bien la dichlorhydrine ou un mélange d'isomères.

3° Préparation à partir du diméthylhexénol directement.

Au lieu de séparer le diméthylchlorohexénol, on peut faire réagir directement un excès d'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol. Le rendement est meilleur, mais le corps obtenu doit être un mélange d'isomères.

On a intérêt, dans ce cas, à avoir une réaction assez vive qui favorisera la déshydratation. La fixation d'acide hypochloreux sur la double liaison produite par la déshydratation se fera en même temps.

Il faut prendre environ 3 molécules d'acide hypochloreux pour une de diméthylhexénol; j'ai employé une solution à 20 p. 100.

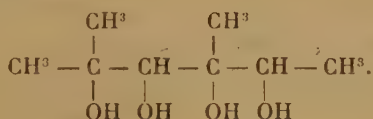
A la distillation, on remarque que le point d'ébullition est moins net. Entre 92° et 98°, on obtient un produit dont le pourcentage de chlore correspond à celui de la dichlorhydrine. C'est sans doute un mélange d'isomères, le produit existant en plus grande quantité étant la dichlorhydrine normale.

La présence des autres isomères ne doit pas être un obstacle à la saponification, le produit attendu étant le même.

CHAPITRE II

ESSAIS DE SAPONIFICATION DE LA CHLORHYDRINE DE LA TÉTRAMÉTHYLÉRYTHRITE

La saponification de la dichlorhydrine devait me fournir l'érythrite :



Les réactions de saponification directe sont d'un mauvais rendement; le chlore se défixe partiellement, mais jamais complètement.

1° Action du carbonate de potasse.

On a porté à l'ébullition à reflux, dans un petit flacon d'Erlenmeyer, un gramme de dichlorhydrine et deux fois la quantité théorique de carbonate de potasse dissoute dans 20 cc d'eau distillée. Il reste de la substance non solubilisée qui a noirci. Le mélange est

devenu odorant. On filtre. La solution aqueuse contient du chlore ionisé décelable au nitrate d'argent. On recherche le chlore dans l'insoluble, après l'avoir lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Il en contient encore.

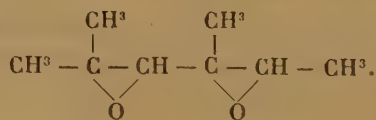
La solution aqueuse filtrée est évaporée dans le vide sulfurique et reprise trois fois par l'alcool absolu bouillant. On sépare ainsi, par filtration, toute trace de sels minéraux. La dernière évaporation laisse dans le cristalliseur un enduit non cristallisé qui durcit; il ne contient pas de chlore.

J'ai procédé à une seconde opération, en partant de quantités plus grandes. Relativement, le rendement a été plus faible.

Les faibles quantités obtenues ne m'ont pas permis de purifier ce corps en le reprenant par l'eau. Le mauvais rendement paraît être dû à la transformation du corps saponifié en glycide qui, peu soluble dans l'eau, se mêle à la dichlorhydrine et la soustrait à l'action du carbonate de potasse. Ceci expliquerait la présence de chlore dans l'insoluble et la présence de chlorure de potassium dans la solution aqueuse.

2° Action de la potasse.

L'action de la potasse sèche en milieu éther anhydre transforme quelquefois les chlorhydrines en oxyde d'éthylène correspondant. Dans le cas de la dichlorhydrine, j'aurais dû obtenir l'oxyde d'érythrène.



J'ai dissous 10 grammes de dichlorhydrine dans 200 cc d'éther anhydre, et j'ai ajouté deux fois la quantité théorique de potasse fondue finement pulvérisée. On agite pendant plusieurs jours à la machine. On filtre. Le précipité renferme du chlorure de potassium. Après évaporation de l'éther, il reste un liquide jaune à odeur aromatique, mais contenant toujours du chlore.

Une nouvelle expérience faite avec un grand excès de potasse donne finalement, après une longue agitation, un résidu toujours chloré.

Ces deux résidus ont été ajoutés l'un à l'autre, puis distillés sous pression réduite. Toutes les fractions recueillies sont chlorées. Sur ces petites quantités, un second fractionnement est impossible.

Croyant que ce mauvais rendement était dû au mauvais contact de la potasse sur la dichlorhydrine, j'ai traité celle-ci par la potasse alcoolique. Le résultat est le même. Il semble impossible d'enlever complètement le chlore.

3° Action de l'acétate de potasse et du benzoate d'argent.

Ces deux procédés de saponification indirecte n'ont pas donné de meilleurs résultats.

L'action de l'acétate de potasse fondu en milieu acétique semble positive; on retrouve du chlorure de potassium en filtrant. Néanmoins, il m'a été impossible d'isoler par distillation fractionnée l'éther acétique attendu.

La méthode d'Anschutz et Kinnicut (19), basée sur l'action du benzoate d'argent en milieu toluénique, laisse la dichlorhydrine inaltérée, même après de nombreuses heures d'ébullition.

Devant ces résultats négatifs, on peut conclure que le chlore est peu mobile; les vitesses de réactions sont très faibles. Quand on emploie un agent saponifiant plus énergique, comme le carbonate de potasse, et à une température assez élevée, le corps saponifié s'altère.

CINQUIÈME PARTIE

RECHERCHES
SUR L'ACTION DE L'ACIDE HYPOBROMEUX
SUR LE DIMÉTHYLHEXÉNOL

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA BROMHYDRINE DE L'ÉTHYLTRIMÉTHYLGLYCÉRINE

L'action de l'acide hypobromeux sur un alcool α éthylénique doit donner la bromhydrine correspondante, le brome se fixant, suivant la règle de Markownikow (16), sur le carbone le plus hydrogéné.

Les bromhydrines sont des corps moins stables que les chlorhydrines correspondantes. Elles s'obtiennent en général avec des rendements moindres.

L'acide hypobromeux s'obtient facilement en laissant vieillir pendant 48 heures de l'eau de brome à 2 p. 100, suivant la méthode de Read et Hook (20). La fixation de l'acide hypobromeux sur la double liaison est souvent accompagnée d'une fixation de brome; on obtient ainsi un dibromé et non une bromhydrine.

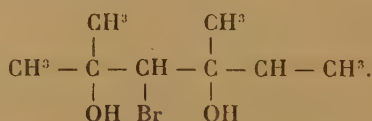
J'ai ajouté 20 grammes de diméthylhexénol à 600 cc d'une solution aqueuse de brome à 2 p. 100 vieillie de deux jours. La décoloration est immédiate. On n'observe pas d'élévation de température.

On extrait la solution trois fois à l'éther. Les éthers sont réunis, desséchés sur sulfate de soude anhydre, et l'éther est récupéré. L'évaporation laisse un résidu noir.

J'ai essayé de distiller ce résidu sous pression réduite, mais sans résultat. Le produit se décompose instantanément.

Abandonné dans un dessiccateur, le produit se décompose au bout de quelques jours, en abandonnant d'abondantes fumées d'acide bromhydrique.

J'ai tenté alors de l'entraîner par la vapeur d'eau. Le produit ainsi entraîné m'a fourni une solution aqueuse qui a été épuisée deux fois à l'éther. Après l'évaporation de l'éther, il reste un liquide noir qui, placé dans un dessiccateur, commence à cristalliser au bout de 15 à 20 jours. Ces cristaux ont été repris par l'eau chaude. Ils recristallisent par évaporation. Ils constituent la bromhydrine de l'éthyltriméthylglycérine ou diméthyl-24, bromo-3, hexane diol 24.



P. M. = 225. F = 82°

Dosage du brome.

Prise d'essai	0,1812
Br.	0,0639
Br % théorique	35,55 %
Br % trouvé	35,25 %

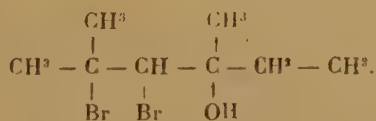
Le rendement est infime; j'ai obtenu juste assez de corps pour pouvoir faire un dosage de brome et prendre un point de fusion.

CHAPITRE II

RECHERCHES SUR LA DIBROMHYDRINE

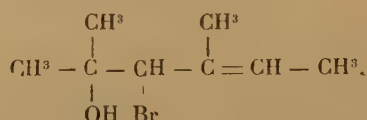
Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'acide hypobromeux réagissait sur le diméthylhexénol pour donner, avec un très mauvais rendement, la bromhydrine de l'éthyltriméthylglycérine. Cette bromhydrine a été isolée par entraînement à la vapeur d'eau. L'autre partie de cet entraînement qui, non soluble dans l'eau, s'est rassemblée dans le fond du flacon, décolore encore l'eau de brome. J'ai donc essayé de saturer le diméthylhexénol et j'ai constaté qu'une molécule de cet alcool décolorait presque quantitativement deux molécules d'acide hypobromeux préparé suivant la méthode de Read et Hook.

J'en ai déduit que cette absorption de 2 molécules d'acide hypobromeux pouvait correspondre à deux corps; le premier étant le dérivé dibromé du diméthylhexénol :

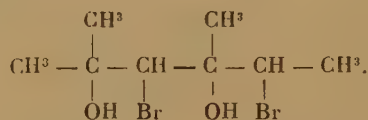


P. M. = 288 Br % : 55,55

D'autre part, la réaction peut être parallèle à celle de l'action de l'acide hypochloreux et, dans ce cas, la bromhydrine de l'éthyltriméthylglycérine peut s'être déshydratée pour donner :



Ce corps, par fixation d'une molécule d'acide hypobromeux, donnerait une dibromhydrine d'érythrite:



P. M. = 304. Br % : 52,63.

Un dosage de brome, fait sur le produit brut de la réaction, donne un pourcentage de 50,24.

Le dérivé dibromé du diméthylhexénol a peu de chances de se former d'une façon prépondérante. Il paraissait beaucoup plus probable que la seconde hypothèse était la bonne et que le produit brut était un mélange de produits bromés, avec prépondérance de la dibromhydrine d'érythrite.

CHAPITRE III

ESSAIS DE SAPONIFICATION DE LA DIBROMHYDRINE

1° Action du carbonate de potasse.

Comme on aurait pu le prévoir, le carbonate de potasse ne donne pas de bons résultats. La bromhydrine étant moins stable que la dichlorhydrine correspondante, doit être décomposée par la température.

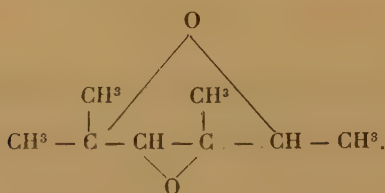
Je n'ai donc pas insisté sur cette réaction.

2° Action de la potasse sèche.

Dix grammes de produit brut ont été dissous dans 200 cc d'éther anhydre, et on y a ajouté de la potasse fondue et pulvérisée. On constate une réaction très vive, qui porte l'éther à l'ébullition. La solution éthérée, du noir, passe au jaune clair. On ajoute de la potasse jusqu'à ce qu'une nouvelle addition semble ne plus agir.

Après une agitation de quelques heures, on filtre et on évapore l'éther. Le résidu est distillé sous pression réduite. La fraction, qui passe de 50° à 55°, est exempte de brome. C'est un liquide incolore, odorant, qui constitue un oxyde d'érythrène.

Etant parti d'un produit brut et, par conséquent, ne connaissant pas la formule de la dibromhydrine, je ne pouvais pas dire si j'avais affaire à un dioxyde α ou γ . Mais l'hydrolyse de cet oxyde d'érythrène ne conduisant pas à une érythrite, j'ai pu en déduire que j'avais obtenu un oxyde γ .



Constantes physiques.

Densité à 20°	1,038
Indice de réfraction à 20°	1,465

Réfraction moléculaire.

R. M. théorique	38,08
R. M. trouvée	37,84

3° Essai d'hydrolyse du glycide.

L'oxyde d'érythrène a été chauffé avec de l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique normal.

Bien que l'action de l'eau acidulée ait duré longtemps, l'insoluble ne semble pas se dissoudre. Après filtration et évaporation de l'eau, on obtient un résidu qui n'est pas une érythrite.

4° Action du benzoate d'argent.

Je pouvais encore espérer passer du produit brut à l'érythrite, en transformant la dibromhydrine en éther benzoïque.

La réaction d'Anchutx et Kinnicut défixe bien le brome, que l'on retrouve à l'état de bromure d'argent, mais il ne s'est pas formé d'éther benzoïque. On retrouve de l'acide benzoïque; la bromhydrine a dû perdre de l'acide bromhydrique, sans doute sous l'influence de la température.

J'ai essayé le benzène comme solvant, à la place du toluène, ce qui diminuait la température de l'ébullition. Le résultat a été le même.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, j'ai montré que l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxyde de mésityle conduisait à un alcool α éthylénique avec un excellent rendement, cet alcool ne possédant pas de radicaux à forte capacité affinitaire.

L'action de l'acide hypochloreux sur ce diméthylhexénol ne m'a donné tout d'abord que des produits de déshydratation de la chlorhydrine que je cherchais à préparer. J'ai pu établir que cette déshydratation provenait en raison directe de la température à laquelle se faisait la réaction; en limitant cette température, j'ai pu, en effet, préparer la chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine à partir du diméthylhexénol.

J'ai pu vérifier les résultats obtenus sur des corps similaires par Bader et Ravier; en particulier les chlorhydrines sont obtenues par la voie de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle, avec un rendement bien meilleur que par la voie des alcools α éthyléniques.

Dans la quatrième partie, j'ai étudié la dichlorhydrine d'une érythrite tétrasubstituée et j'ai pu montrer que la saponification d'une telle chlorhydrine se faisait avec un très mauvais rendement, tant par la mobilité peu grande du chlore, que par l'instabilité du produit saponifié aux températures de réaction.

L'étude des dérivés bromés m'a permis de conclure à leur moins grande stabilité vis-à-vis des composés chlorés correspondants. Les rendements sont plus faibles, et ces produits craignent une distillation sous pression réduite.

Je ne me dissimule pas les imperfections et les lacunes de ce travail, qui n'avait que le simple but de confirmer certaines méthodes souvent employées.

VU :

Nancy, le 11 janvier 1935.

Le Président de Thèse,
PASTUREAU.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 12 janvier 1935.

Le Doyen,
P. SEYOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 14 janvier 1935.

Le Recteur de l'Académie,
L. BRUNTZ,
Président du Conseil de l'Université.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. WAGNER. — *D. Chem. Ges.*, t. 37, p. 2279, 1901.
2. ABELMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 10, p. 443, 1911.
3. PRISLESJAEFF. — *D. Chem. Ges.*, t. 42, p. 4811, 1909.
4. M^{lle} LÉVY et LAGRAVE. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 1597, 1925.
5. WEITZ et SCHEFFER. — *Ber. d. D. Chem. Ges.*, t. 37, p. 3578, 1904.
6. BOUGAULT. — Thèse doctorat sciences, Paris, 1902.
7. PASTUREAU et BERNARD. — Sur la tétraméthylglycérine. (*Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 1440, 1923.)
8. BADER. — Recherches sur l'action de ClOH sur quelques acétones non saturées. [Thèse Univ. (Pharmacie), Nancy 1925.]
9. RAVIER. — Recherches synthétiques sur la phényltriméthylglycérine. [Thèse Univ. (Pharmacie), Nancy, 1933.]
10. JOB et REICH. — *Bull. Soc. Chim.*, p. 1416, 1923.
11. KLAGES. — *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 1925, t. 38, p. 2221; 1906, p. 39, p. 2306.
12. TIFFENEAU. — *Bull. Soc. Chim. Mémoires*, 32 (2), p. 1659.
13. LAUCH. — Uber ein neues Verfahren zur Darstellung von Additionsprodukten der unterchlorigen Säure. *Ber. d. D. Chem. Ges.*, t. 34, p. 2979, 1901.
14. DETÈUF. — Monochlorurée. Préparation de chlorhydrines par action sur les carbures éthyléniques. *Bull. Soc. Chim.*, p. 102 et 169, 1922.

15. GRAEBE. — Uber Darstellung von Chlor mittels übermangansaurer Salze. *Ber. d. D. Chem. Ges.*, t. 35, p. 43, 1902.
 16. MARKOWNIKOW. — Die haloïdhydrine des Propylen-glycols. *Lieb. An.*, 153, 251, 1870.
 17. PASTUREAU et BERNARD. — Sur l'éthyltriméthylgly-cérine. *C. R. Acad. Sciences*, t. 179, 1924, p. 131.
 18. PASTUREAU et BERNARD. — Sur la préparation de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle. *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 1445, 1923.
 19. ANCHUTZ et KINNICUT. — *D. Ch. Ges.*, t. 12, p. 537, 1869.
 20. READ et HOOK. — *Chem. Society*, 1920, p. 1214.
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières.

CHAPITRE PREMIER. — Préparation du diméthylhexénol et du carbure de déshydratation	11
CHAPITRE II. — Préparation des solutions d'acide hypochlo- reux	17

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur l'action de l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol.

CHAPITRE PREMIER. — Action de l'acide hypochloreux dilué sur le diméthylhexénol	21
CHAPITRE II. — Action de l'acide hypochloreux concentré sur le diméthylhexénol	25
CHAPITRE III. — Action de l'acide hypochloreux à froid sur le diméthylhexénol	28

TROISIÈME PARTIE

Recherches sur l'action de bromure d'éthylmagnésium sur les chlorhydrines de l'oxyde de mésityle.

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — Préparation des chlorhydrines de l'oxyde de mésityle	33
CHAPITRE II. — Action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine normale	36
CHAPITRE III. — Action du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine anormale	38

QUATRIÈME PARTIE

Recherches sur une dichlorhydrine d'érythrite tétrasubstituée.

CHAPITRE PREMIER. — Préparation de la dichlorhydrine . . .	43
CHAPITRE II. — Essais de saponification de la dichlorhydrine.	47

CINQUIÈME PARTIE

Recherches sur l'action de l'acide hypochloreux sur le diméthylhexénol.

CHAPITRE PREMIER. — Préparation de la bromhydrine de l'éthyl- triméthylglycérine.	53
CHAPITRE II. — Recherches sur la dibromhydrine	55
CHAPITRE III. — Essais de saponification de la dibromhydrine	57
CONCLUSIONS	60
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	63

NEW LORRAINE, DIMOT ET C^{ie} — NANCY
